

Japanese Patent No. 3206297

Japanese Application Laid-Open (JP-A) No. 7-1850

Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD

**TITLE: NOVEL THERMAL DIRECT PLANOGRAPHIC BASE PLATE
AND PRODUCTION THEREOF**

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thermal direct planographic base plate requiring no development and having high printing durability without requiring a plate making apparatus large-scale from the aspect of a structure, a size and cost.

CONSTITUTION: In a thermal direct planographic printing base plate consisting of a support and a hydrophilic layer, the hydrophilic layer is constituted of at least a microencapsulated oleophilic component having a reactive functional group, a three-dimensionally crosslinked hydrophilic binder polymer and a photo-reaction initiator and the oleophilic component is a compd. having a group capable of performing thermal reaction and photo-reaction or a compd. performing thermal reaction and photo-reaction. The capsule of the image part printed by a thermal head or laser is destructed by heat and, at the same time, the oleophilic component is reacted with the binder polymer and, thereafter, by irradiating a printing surface with active light, the reaction of the photo-reactive functional group brought about by the excited photo-reaction initiator advances and a stronger image part is formed.

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I
B41N 1/14		B41N 1/14
B41C 1/055	501	B41C 1/055 501

請求項の数 5 (全14頁)

(21) 出願番号	特願平6-104321	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成6年4月20日(1994.4.20)	(72) 発明者	高橋 源昭 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平7-1850	(72) 発明者	栗原 正明 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(43) 公開日	平成7年1月6日(1995.1.6)	(74) 代理人	100075498 弁理士 野崎 鍬也
審査請求日	平成11年1月14日(1999.1.14)	審査官	中澤 俊彦
(31) 優先権主張番号	特願平5-117589	(56) 参考文献	特開 平7-1849 (J P, A) 米国特許3274929 (U S, A)
(32) 優先日	平成5年4月22日(1993.4.22)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱ダイレクト平版原版とその製版方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成しうる官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応し得る反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基を有する化合物は熱及び光反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物であることを特徴とする感熱ダイレクト平版原版。

【請求項2】 光反応開始剤と親油性成分とが同一のマイクロカプセル内に存在することを特徴とする請求項1

2

記載の感熱ダイレクト平版原版。

【請求項3】 増感剤が親水層に含有されることを特徴とする請求項1又は2記載の感熱ダイレクト平版原版。

【請求項4】 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成しうる官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応しうる反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基を有する化合物は熱及び光反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物であることを特徴とする感熱ダイレクト平版原版に熱モード

で印字し次いで活性光線を照射することを特徴とする製版方法。

【請求項5】 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版材料であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋しうる官能基と、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基とを有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセル破壊後親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、現像不要で耐刷性に優れた感熱ダイレクト平版原版及びその製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンピュータの普及につれ、版材構成とともに種々の平版の製版方法が提案されている。実用面からは、版下からポジ若しくはネガフィルムを作成して平版印刷原版に焼き付ける方法が一般に行われているが、該フィルムを介することなく版下から直接製版する電子写真版や銀塩写真版、あるいは、電子組版、DTPで編集・作成された印刷画像情報を可視画像化することなく直接版材にレーザー若しくはサーマルヘッドで印字し製版する所謂コンピュータ・ツー・プレート（CTP）タイプの平版材が登場するにいたっている。これらはまだ実用化されていないが、特にCTPタイプは製版工程の合理化と短縮化、材料費節減が可能となることからCTS化が完了した新聞製作等の分野で大いに期待されている。

【0003】 かかるCTP版材としては、感光性、感熱性あるいは電気エネルギーで製版する版材が知られている。感光性タイプの版材は、有機半導体、銀塩+感光性樹脂系、高感度感光性樹脂等の材料を塗布しArレーザー、半導体レーザー等で光照射による印字を行い、引き続き現像して製版される。しかしながら、これらの版材は、その製造装置が大型かつ高価であり、版価格も従来のPS版に比べ割高である。そのため、これらの版材および製版工程は実用化には至っていない。さらに、これらは現像液の廃棄処理の問題も有する。このほか、軽印刷向けに銀塩写真版があるが、耐刷性が低いため、軽印刷のみに用いられている。

【0004】 また、電気エネルギーで製版する版材（欧州公開公報200、488号等）が知られているが、これらは、製版装置が大がかりとなり、中には印刷版胴上で製版するため汎用性に欠けるものもあった。感熱性タイプの版材は、社内印刷を始めとする軽印刷用途に幾つか開発されている。特開昭63-64747号公報、特開平1-113290号公報等には、感熱層に分散さ

せた熱溶融樹脂および熱可塑性樹脂を熱印字により溶融し、加熱部を親水性から親油性に変化させる版材が、米国特許公報4、034、183、同4、063、949には、支持体上に設けられた親水性ポリマーをレーザー照射し親水性基を無くし親油性に転換させる版材が各々開示されている。

【0005】 またマイクロカプセル化された熱溶融物質を支持体に塗布し、加熱部を親油性に変化させるタイプ（特開平3-108588号公報）、熱溶融物質をマイクロカプセル化した上でシリコン樹脂とともに塗布し、加熱部を親油性に変化させ、湿し水無しで印刷するタイプ（特開平5-8575号公報）が知られている。しかし、マイクロカプセル化された熱溶融物質はいずれも反応性を有しない。親水性表面を有する支持体上に活性水素含有バインダーポリマーと共にブロックイソシアネートを親油性成分として用い、印字後、非印字部分を洗浄除去するタイプ（特開昭62-164596号公報、同62-164049号公報）、上層の熱溶融層を穿孔し、下層の親水層（または親油層）を露出するタイプ（特開平3-53991号公報等）といった版材とその製版方法も公知である。

【0006】 一方、支持体上に油性物質を加熱して親水性表面に転写するタイプ（米国特許公報3、964、389、特開平1-209135号公報、同3-53991号公報等）、加えて、ポリオレフィンのシートにスルホン酸基を導入しサーマルヘッドで印字しスルホン酸基の表面濃度を低下させ画像部を形成する版材料も公知である（米国特許公報4、965、322）。

【0007】 さらに、ダイレクト型平版印刷材料の一つに、親水層の表面に画像部をインキジェットやトナー転写等の外的手段で形成する直描型平版材料があるが、この中にマイクロカプセル化した非反応性の熱溶融性物質を塗布し、加熱印字でトナー受理層を設ける直描型の版材も知られている（特開昭62-1587号公報）。形成されたトナー受理層に親油性のトナー等を固着して初めて印刷版となるものであり、印字後、画像部が形成されるのではない。これら従来の感熱性平版印刷用の版材は、何れも耐刷力に乏しいか親油性に乏しいため、用途に限定があり、また多くはその製版工程においてウェット現像を要するものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 以上の通り、先行する技術は、版性能、製版装置、製版作業性、あるいは版材や製版、装置のコストの点で商業レベルでの実施上には問題があった。そこで本発明は、従来のダイレクト型オフセット版材の上記問題点を解決することを目的とするものである。即ち、本発明の目的は、高耐刷性、高寸法精度の平版印刷版が得られる平版印刷原版を低価格で供給することである。さらに別の目的は、製版工程において、現像液などの廃棄物処理の必要な現像工程がなく、

専用の大掛りかつ高価な製版装置を用いなくとも製版出来る平版印刷原版を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成しうる官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカ

プセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応し得る反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基を有する化合物は熱及び光反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物である感熱ダイレクト平版原版に係わる。

【0010】又、本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される平版原版であって、該バインダーポリマーが三次元架橋され、かつ該マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合を形成しうる官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの熱破壊後親水性バインダーポリマーと反応しうる反応性官能基を有する化合物であり、そして該反応性官能基は熱及び光反応を反応を行い得る基を有する化合物、或いは熱反応性官能基と光反応性官能基とを共に含有する化合物であることを特徴とする感熱ダイレクト平版原版に熱モードで印字し次いで活性光線を照射する製版方法に係わる。

【0011】さらに本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーと光反応開始剤とを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版材料であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋しうる官能基と、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基とを有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセル破壊後親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版材料に係わる。

【0012】本発明の感熱ダイレクト平版原版において、親水性バインダーポリマーは、インキを撥き非画像部を構成するが、三次元架橋構造を有していることが必要である。三次元架橋構造とすることで、親水層は、湿し水で膨潤することなく、支持体との接着強度や親水層の機械的物性を維持し、高い耐刷性を示す。三次元架橋構造は製版前に形成されているか、印字と同時に或いは印字後に形成されればよい。取扱い時の傷付け防止、およびサーマルヘッドで印字する場合、熱溶融した親水層成分のサーマルヘッドへの付着を防止する観点からは、製

版前に三次元架橋構造を形成し終えているのが好ましい。製版前に親水性バインダーポリマーが三次元架橋構造をとっていないものも、平版材料として用いることができる。

【0013】本発明でいう三次元架橋構造を有する親水性バインダーポリマーとは、炭素-炭素結合から構成されたポリマーに側鎖として、カルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、またはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種以上かつ複数個含有する網目化されたポリマー、または炭素原子、炭素-炭素結合の何れかが、少なくとも一種以上の酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子で連結されたポリマー若しくはその側鎖にカルボキシル基、アミノ基、リン酸基、スルホン酸基、またはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種以上かつ複数個含有する網目化されたポリマーであり、。

【0014】具体的には、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ(メタ)アクリル酸系、ポリ(メタ)アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系或いはその複合系等のポリマーが例示出来る。中でも、セグメントの側鎖に水酸基、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、アミノ基またはそのハロゲン化水素塩、スルホン酸基またはそのアミン、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミド基のいずれかをまたはこれらを組み合わせたものを繰り返し有するもの、さらにこれらの親水性官能基と主鎖セグメントの一部にポリオキシエチレン基を重ね有するものは親水性が高く好ましい。これらに加えて親水性バインダーポリマーの主鎖若しくは側鎖にウレタン結合若しくはウレア結合を有するものは親水性のみならず非画像部の耐刷性も向上するのでさらに好ましい。

【0015】上記の親水性官能基のポリマー中の割合は、前述の主鎖セグメントの種類と使用する親水性官能基の種類により、それぞれの試料について次に記載する方法で実験的に適宜求めていけばよい。すなわち、本発明の親水性バインダーポリマーの親水性は、支持体上に架橋した親水性バインダーポリマーを実施例に記載する印刷試験を行い、印刷用紙へのインキの付着の有無、あるいは、印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度差(例えば、大日本スクリーン製造(株)製、反射濃度計DM400で測定)で評価するか、水-ケロシンを用いた水中油滴法接触角測定法(例えば、協和界面科学製接触角計、型式CA-A)でケロシンが試料に付着する与否かで評価する。

【0016】前者の方法で評価する場合、肉眼で観察し、インキ汚れが認められなければ可、認められれば不可とするか、印刷後の非画像部の用紙反射濃度と印刷前の

用紙反射濃度との差が0.02以下を可、0.02を超える場合を不可とする。後者の方法で評価する場合、新聞印刷のように低粘度インキを使用する印刷版向けには、試料の該接触角が約150度より大きいことが必要であり、さらには160度以上が好ましい。印刷前に練ってから使用する高粘度インキを使用する印刷版向けには、約135度より大きいことが必要である。

【0017】本発明の親水性バインダーポリマーは必要に応じ、後述する種々のその他の成分を含んでよい。本発明の三次元架橋された親水性バインダーポリマーの具

【0018】(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ、アミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の水酸基、カルボキシル基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、リン酸あるいはその塩、アミド基、アミノ基、エーテル基といった親水性基を有する親水性モノマーの中から少なくとも一種を用いて親水性ホモ若しくはコポリマーを合成する。

【0019】親水性ポリマー中の水酸基、カルボキシル基、アミノ基あるいはその塩、エポキシ基といった官能基を有する親水性バインダーポリマーは、これらの官能基を利用し、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基等のエチレン付加重合性不飽和基あるいはシンナモイル基、シンナミリデン基、シアノシンナミリデン基、p-フェニレンジアクリレート基等の環形成基を導入した不飽和基含有ポリマーを得る。これに、必要により、該不飽和基と共重合し得る単官能、多官能モノマーと後述の重合開始剤と後述の他の成分とを加え、適当な溶媒に溶解し、ドーブを調整する。これを支持体上にコーティングし乾燥後或いは乾燥を兼ねて三次元架橋させる。

【0020】水酸基、アミノ基、カルボキシル基といった活性水素を含有する親水性バインダーポリマーは、イソシアネート化合物或いはブロックポリイソシアネート化合物および後述の他の成分と共に上記の活性水素非含有溶剤中に添加しドーブを調合し支持体に塗布し乾燥後或いは乾燥を兼ねて反応させ三次元架橋させる。

【0021】親水性バインダーポリマーの共重合成分にグリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基、

(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基を有するモノマーを併用することができる。グリシジル基を有する親

水性バインダーポリマーは、架橋剤として、1,2-エタンジカルボン酸、アジピン酸といった α , ω -アルカン若しくはアルケンジカルボン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、1,2-エタンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコールエーテル等のポリアミン化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のオリゴアルキレンまたはポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリストール、ソルビトール等のポリヒドロキシ化合物を用い、これらとの開環反応を利用して三次元架橋出来る。

【0022】カルボキシル基、アミツ基を有する親水性バインダーポリマーは、架橋剤として、エチレンまたはプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物を用いたエポキシ開環反応等を利用して三次元架橋することが出来る。

【0023】セルロース誘導体などの多糖類やポリビニルアルコールあるいはその部分鹼化物、グリシドールホモ若しくはコポリマー若しくはこれらをベースとした親水性バインダーポリマーは、これらが含有する水酸基を利用し、前述の架橋反応し得る官能基を導入し、前述の方法で三次元架橋構造をもたらしことが出来る。

【0024】ポリオキシエチレングリコール等の水酸基またはアミノ基をポリマー末端に含有するポリオールあるいはポリアミンと2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートとから合成した親水性ポリウレタン前駆体に、エチレン付加重合性不飽和基あるいは環形成基を導入したポリマーを用い前述の方法で三次元架橋できる。

【0025】合成された親水性ポリウレタン前駆体が、イソシアネート基末端を有する場合は、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、桂皮酸、桂皮アルコール等の活性水素を有する化合物と、または、水酸基あるいはアミノ基末端を有する場合は、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレートなどと反応させる。

【0026】多塩基酸とポリオールや多塩基酸とポリアミンとを塗布後、加熱により三次元架橋化させたり、カ

ゼイン、グルー、ゼラチン等の水溶性コロイド形成化合物を加熱により三次元架橋させて網目構造を有する親水性バインダーポリマーを形成してもよい。

【0027】さらに、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコールといった水酸基含有モノマーやアリルアミンから合成したホモもしくはコポリマー、部分鹸化ポリビニルアルコール、セルロース誘導体といった多糖類、グリシドールホモ若しくはコポリマー等の、水酸基、アミノ基含有親水性ポリマーと一分子中に二個以上の酸無水基を有する多塩基酸無水物との反応で三次元架橋した親水性バインダーポリマーを形成する方法もある。

【0028】多塩基酸無水物としては、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリアンヒドロトリメリテート、1, 3, 3a, 4, 5, 9bヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランリ)-ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカル酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等を例示できる。

【0029】末端にイソシアネート基を残したポリウレタンとポリアミン或いはポリオール等の活性水素含有化合物と後述の他の成分とを溶剤中に溶解若しくは分散させ支持体に塗布して溶剤を除去した後、マイクロカプセルが破壊しない温度でキュアリングし三次元架橋させることも出来る。この場合、親水性はポリウレタン若しくは活性水素含有化合物のいずれか若しくは両方のセグメント、側鎖に親水性官能基を導入することにより付与すればよい。親水性を発現するセグメント、官能基としては上記記載の中から適宜選択すればよい。

【0030】使用することの出来るポリイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート等が例示できる。

【0031】塗布工程前後のハンドリング時、イソシアネート基が変化するのを防ぐことを目的に、イソシアネート基を公知の方法でブロック化(マスク化)しておくのが好ましい場合もある。たとえば、岩田敬治著「プラスチック材料講座②ポリウレタン樹脂」日刊工業新聞社刊(1974)、頁51-52、岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊(1987)、頁98、419、423、499、等に従い、酸性亜硫酸ナトリウム、芳香族2級アミン、3級アルコール、アミド、フェノール、ラクタム、複素環化合物、ケ

トオキシム等が使用できる。イソシアネート再生温度が低温であって親水性のものが好ましく、例えば酸性亜硫酸ナトリウムがあげられる。

【0032】前述の非ブロック化或いはブロック化ポリイソシアネートの何れかに付加重合性不飽和基を導入し、架橋の強化や親油性成分との反応に利用してもよい。架橋間平均分子量等架橋度の程度は、使用するセグメントの種類、会合性官能基の種類と量等により異なるが、要求される耐刷性に応じ決めていけばよい。通常、架橋間平均分子量は500~5万の範囲で設定される。500より短いとかえって脆くなる傾向があり、5万より長いと湿し水で膨潤し耐刷性が損なわれるので好ましくない場合もある。耐刷性、親水性のバランス上、800~3万さらには1000~1万程度が実用的である。本発明の親水性バインダーポリマーは、下記の単官能モノマー、多官能モノマーを併用させてもよい。

【0033】具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981)、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊(1989)、加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会(1985)、赤松清監修「新・感光性樹脂の実際技術」シーエムシー、頁102-145、(1987)等に記載されているN, N'-メチレンビスアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、パラスチレンスルホン酸とその塩、

【0034】メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量600)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレ

ト (PPG数平均分子量400) 、

【0035】2, 2-ビス[4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロイルオキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロイルオキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパンまたはそのアクリレート体、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチハドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、

【0036】テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ(メタ)アクリレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、N-フェニルマレイミド、N-(メタ)アクリルオキシコハク酸イミド、N-ビニルカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素等がある。

【0037】本発明の親水性バインダーポリマーは、マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合する官能基を有している必要がある。両者が化学結合することによって、高い耐刷性が得られる。耐刷性を向上させるためには、前記化学結合が三次元架橋構造をとることが好ましい。マイクロカプセル中の親油性成分と三次元架橋された親水性バインダーポリマーとを反応させるためには、後述する親油性成分の反応性官能基に合わせそれと反応する官能基を親水性バインダーポリマーの共重合モノマー中に導入するか、ポリマー合成後導入すればよい。反応速度の速い反応が好ましく、例えば、不飽和基の付加重合反応、イソシアネート基と活性水素との反応であるウレタン化反応、尿素化反応、アミノ基とエポキシ基との反応が適用出来る。この他、カルボキシル基、水酸基とエポキシ基の反応、酸無水基と水酸基、アミノ基、イミノ基との反応等の開環付加反応や不飽和基とチオールとの付加反応も使用出来る。

【0038】親水性バインダーポリマーの三次元架橋反応をエチレン付加重合性不飽和基を用いて行うときは、公知の光重合開始剤若しくは熱重合開始剤を用いること

が反応効率上好ましい。

【0039】光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、キサントン、チオキサントン、クロロキサントン、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2, 2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、(2-アクリロイルオキシエチル)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチル臭化アンモニウム、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ)-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン、メソクロライド、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、チオフェノール、2-ベンゾチアゾールチオール、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンズイミダゾールチオール、ジフェニルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、

【0040】ジ-n-ブチルジスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジアセチルジスルフィド、ジボルニルジスルフィドジメトキシキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンジルジメチルジチオカーバメイトキノキサリン、1, 3-ジオキサラン、N-ラウリルピリジニウム等が例示できる。これらの中から、製造工程で用いる光源の波長領域に吸収を持ち、ドーブを調合する際使用する溶媒に溶解若しくは分散するものを適宜選択すればよい。通常、使用する溶媒に溶解するものが反応効率が高く好ましい。

【0041】光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等がある。この開始剤を用いるときは、架橋反応種としてエポキシ基も併用できる。前述のエポキシ基含有化合物を架橋剤もしくは、親水性バインダーポリマーとして用いるか、親水性バインダーポリマーにエポキシ基を導入すればよい。光二量化反応の場合、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン等、該反応に一般的によく知られた各種増感剤も使用できる。上記以外にも、徳丸克巳他著「増感剤」、2章、4章、講談社刊(1987)、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊、頁62-147(1989)、ファインケミカル、Vol. 20 No. 4、16(1991)に記載されている公知の重合開始剤も使用できる。

【0042】添加量は、ドーブ中の溶媒を除いた有効成分に対し、0.01%~20重量%の範囲で使用できる。0.01重量%より少ないと光開始剤の効果が発揮されず、20%重量%より多いと、活性光線の開始剤による自己吸収のため内部への光の到達が不良となり所望する耐刷力を発揮することが出来なくなることがある。実用的には0.1~10重量%の範囲で開始剤としての効

果と非画像部の地汚れとのバランスで組成に応じて決定するのが好ましい。照射光源としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ等公知のものが使用できる。照射光源からの熱がカプセル破壊の恐れがある場合、冷却しながら照射する必要がある。

【0043】熱重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、2, 2-アゾビスイソブチルニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム等の過酸化物、アゾ化合物、レドックス開始剤といった公知のものが使用できる。使用に際しては、マイクロカプセルを破壊する温度或いは親油性成分の熱重合反応開始剤として使用する後述の熱重合開始剤の分解温度の低い方よりさらに低温で反応させなければならない。従って、光重合法に比べ低温でドーブ調合、塗布を行う必要がある。熱重合開始剤の使用量は、ドーブ溶媒を除いた成分に対し、0.01~10重量%の範囲がよい。0.01重量%より少ないと硬化時間が長くなりすぎ、10重量%より多いとドーブ調合中に生じる熱重合開始剤の分解によりゲル化が起こることがある。効果と取扱い性を考慮すると、好ましくは、0.1~5重量%である。

【0044】本発明の親油性成分は親水性バインダーポリマーと熱反応し得る反応性官能基を有するものであり、該反応性官能基が熱反応しか行わない官能基である場合はさらに少なくとも1個の光反応性官能基を有しているものである。親水性バインダーポリマーと熱反応し得る反応性官能基は親水性バインダーポリマーのところに記載した熱反応性官能基の中から選択すればよい。これらの反応性官能基を除く分子構成種は硬化したものが親油性を示すものであれば特に限定されるものではない。

【0045】該反応性官能基の内、熱開始反応、光開始反応とも行うものとしてはエチレン付加重合性不飽和基、エポキシ基がある。光開始反応しか行わない官能基としては、光二量化反応で環形成し得る炭素-炭素不飽和基がある。熱反応のみ行う反応性官能基の組合せ例として、カルボキシル基、水酸基、アミノ基とエポキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基とイソシアネート基、水酸基、アミノ基と酸無水物との組合せ等がある。従って、熱反応のみ行う反応性官能基を親油性成分に導入する場合は、上記光開始反応も行う反応性官能基を併用すればよい。

【0046】具体的には、前述のポリイソシアネート化合物中の一部のイソシアネート基と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ若しくはジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等の水酸基、カルボキシル基等の活性水素含有単官能

または多官能(メタ)アクリレート化合物との付加体、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、前述の多官能グリシジル化合物中の一部のグリシジル基と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、

【0047】グリセロールモノ若しくはジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等の水酸基、カルボキシル基等の活性水素含有単官能または多官能(メタ)アクリレート化合物との付加体、前述の多塩基酸無水物中の一部の酸無水基と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ若しくはジ(メタ)アクリレート等の水酸基含有単官能または多官能(メタ)アクリレート化合物との付加体等が例示できる。

【0048】熱反応、光反応とも行う親油性成分のより具体例として、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N'-ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルミド、パラスチレンスルホン酸とその塩、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、

【0049】ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフエノキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量400)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量600)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(PEGの数平均分子量1000)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(PPG数平均分子量400)、

【0050】2, 2-ビス[4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-

(メタクリロイルオキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロイルオキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパンまたはそのアクリレート体、 β -(メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 β -(メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、トリデシル(メタ) アクリレート、

【0051】ステアリル(メタ) アクリレート、イソデシル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、テトラフルフリル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ(メタ) アクリレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、2-イソシアナトエチル(メタ) アクリレート等の多官能(メタ) アクリルモノマー類或いはこれらと単官能(メタ) アクリレートとの組合せ、さらには前述の親水性基を含有する(メタ) アクリレートモノマーとの組合せ；N-フェニルマレイミド、N-(メタ) アクリルオキシコハク酸イミド、N-ビニルカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、トリアリルイソシアヌレート等の多官能アリル化合物或いはこれらと単官能アリル化合物との組合せ、

【0052】さらには、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基等の反応性基を利用してエチレン付加重合性不飽和基やエポキシ基をポリマー分子両末端に含有する1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、水添加1, 2-ポリブタジエン、イソブレン等の液状ゴム；ウレタン(メタ) アクリレート；水酸基、カルボキシル基、アミノ基等を利用して、エチレン付加重合性不飽和基、エポキシ基が導入された反応性ワックス；プロピレングリコール ジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコール ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン トリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA ジグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物等が使用できる。

【0053】光二量化反応のみを行う反応性官能基の例として、シンナモイル基、シンナミリデン基、シアノシ

ンナミリデン基、p-フェニレンジアクリレート基等が例示できる。これらの中でも、(メタ) アクリル基とイソシアネート基の組み合わせ、(メタ) アクリル基とグリシジル基との組み合わせ化合物、熱・光両方で反応する官能基を有する化合物が親水性バイダーポリマーとの反応が速やかに進行し、さらに親油性成分同志反応できるので好ましい。これらの親油性成分は室温で固体状、液体状何れでもよい。

【0054】親油性成分のカプセル化は、例えば経営開発センター経営教育部編「マイクロカプセル化の新技術とその用途開発・応用実例」経営開発センター出版部刊(1978)記載の公知の方法に従い、界面重合法、in-situ法、コンプレックスコアセルベート法、有機溶液系からの相分離法等により行うことが出来る。中でも、界面重合法、in-situ法が比較的多くの芯物質のカプセル化が行いやすく好ましい。親油性成分とは異なる材料でカプセル化してもよい。本発明でいうカプセル化は、室温で固体のポリイソシアネート化合物を微粉末化し微粒子表面を前記ブロック化剤でブロック化し周囲の活性水素と室温で反応出来ないようにする方法も含む。何れにしろ印字の際の熱でカプセル内の親油性成分がカプセル外に放出され、最初のカプセルの形態が破壊されることが必要である。例えば、カプセル壁の膨張、圧縮、溶解、化学分解により、親油性成分が放出されたり、カプセルの該壁材が膨張することにより密度が低下し親油性成分が壁材層を透過して放出される場合等がある。

【0055】カプセル外殻表面は、マイクロカプセルが親水層に含有された状態で印刷した際に、非画像部の地汚れが発生しなければ特に限定されるものではないが、親水性であることが好ましい。マイクロカプセルのサイズは、平均10 μ m以下、高解像力の用途には平均5 μ m以下が好ましい。カプセル全体に対する親油性成分の割合が低すぎると画像形成効率が低下するので平均0.01 μ m以上であることが好ましい。

【0056】マイクロカプセル化された親油性成分の使用量は印刷用途毎の必要とされる耐刷性に応じて決めるとよい。通常は、マイクロカプセル/親水性バインダーポリマー重量比率が1/20~10/1の範囲、さらには感度、耐刷性の観点からは、1/15~5/1の範囲で使用するのが好ましい。

【0057】本発明には熱印字後に形成される画像部の親油性成分の反応度を高める目的で光反応開始剤を使用する。該開始剤は親油性成分中に含まれる光反応性の官能基の反応を活性光線照射により進行させる。熱印字前に活性光線を照射してもマイクロカプセルが破壊していないので画像部が形成されておらず、上記目的を達成出来ず意味がない。熱印字後活性光線を照射による画像部の親油性成分の反応度を高めることにより、画像部の耐刷性を大幅に向上することが可能となる。

【0058】かかる光反応開始剤としては、次の公知の化合物が例示出来る。ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-プロピオフェノン、ベンゾインアルキルエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、チオフェノール、2-ベンゾチアゾールチオール、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンズイミダゾールチオール、ジフェニルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、

【0059】ジアセチルジスルフィド、ジボルニルジスルフィド、ジメトキシキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンジルジメチルジチオカーバマイト、キノキサリン、1, 3-ジオキサラン、N-ラウリルピリジニウム、(2-アクリロイルオキシエチル)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチル臭化アンモニウム、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ)-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン、メソクロライド等がある。

【0060】さらに光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等がある。上記以外にも多くの公知の重合開始剤が使用出来、それらは例えば、徳丸克巳他著「増感剤」講談社刊(1987)、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊(1989)等の成書、ファインケミカル、Vol. 20 No. 4, 16(1991)等の雑誌に記載されている。添加量はドーブ中の溶媒を除いた有効成分に対し、0.01wt%~20wt%の範囲で使用できる。0.01wt%より少ないと光開始剤の効果が発揮されない、また20wt%より多いと、活性光線の開始剤による自己吸収のため内部への光の到達が不良となり所望する耐刷力を発揮することが出来なくなるケースが見られたので好ましくない。実用的には0.1wt%~10wt%の範囲で開始剤としての効果と非画像部の地汚れとのバランスで組成に応じて決定するのが好ましい。

【0061】該光反応開始剤は親油性成分と同一のマイクロカプセル中に包含させるか、親水層中に分散させるか何れでもよいが、効率良く光反応をさせるには親油性成分と同一のマイクロカプセル中に包含させるのが好ましい。もし、包含させることで親油性成分の貯蔵安定性が低下する場合は、2, 6-ジ-*n*-ブチルバラクレゾール、パラメトキシフェノール等の公知のフェノール系

熱安定剤を併用するか、親油性成分を包むマイクロカプセルより小さい径のマイクロカプセルに一旦包み、親油性成分のマイクロカプセル化時に親油性成分と一緒に混合しカプセル-イン-カプセルの形態で使うことができる。

【0062】もし、親水性バインダーポリマーの三次元架橋反応を行う目的で、光重合開始剤を使用する場合は、親油性成分を包含するマイクロカプセル中に熱印字後の光反応を行うための該光反応開始剤を共存させないことが必要である。やむを得ず、共存させる場合は、前者の光重合開始剤の励起波長と後者の光反応開始剤の励起波長と異ならせ、さらに、照射光源の使用する発光波長もそれぞれ異ならせ、親水性バインダーポリマーの光架橋反応を行っている際、親油性成分がマイクロカプセル中で硬化するのを避けなければならない。使用する波長を異ならせるには、発光波長分布の異なる光源をそれぞれ使用するか、バンドパス フィルターの組み合わせにより異なる波長を取り出せばよい。

【0063】本発明の親水層には、他の成分として、カプセルの熱破壊促進、親油性成分と親水性バインダーポリマーとの反応促進を目的としてさらに、増感剤を添加することが出来る。添加により、印字感度の高感度化、耐刷性の向上および高速製版が可能となる。かかる増感剤として、例えばニトロセルロース等の自己酸化性物質、置換されたシクロプロパン、キュバン等高歪み化合物がある。親油性成分の重合反応触媒も増感剤として使用できる。エポキシ基の開環反応であれば第四級アンモニウム塩等の開環触媒が例示出来る。増感剤は、ドーブ調合時に添加する、親油性成分のマイクロカプセル化の際に同時に包含させる、或いは支持体と親水層の間にバインダー樹脂と一緒に設ける方法がある。その使用量は用いる増感剤の効果、非画像部の耐刷性、といった観点から決めればよい。

【0064】レーザー印字の場合、用いるレーザーの発光波長領域に吸収帯を有する光-熱変換物質をさらに使用することも出来る。かかる物質としては、例えば、松岡賢著「JOEM Handbook 2 Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers」ぶんしん出版(1990)、シーエムシー編集部「90年代 機能性色素の開発と市場動向」シーエムシー(1990)第2章2.3に記載されているポリメチン系色素(シアニン色素)、フタロシアニン系色素、ジチオール金属錯塩系色素、ナフトキノ、アントラキノン系色素、トリフェニルメタン系色素、アミニウム、ジインモニウム系色素、アゾ系分散染料、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等の染料、顔料および色素がある。

【0065】具体的には、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-2, 4-ペンタジエニリデン]-3-メチル-2, 5-シクロヘキサジエ

ン-1-イリデン] -N, N-ジメチルアンモニウムアセテート、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-ペンテン-4-イン-1-イリデン]-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン]-N, N-ジメチルアンモニウム パークロレート、N, N-ビス(4-ジブチルアミノフェニル)-N-[4-[N, N-ビス(4-ジブチルアミノフェニル)アミノ]フェニル]-アミニウム ヘキサフルオロアンチモネート、5-アミノ-2, 3-ジシアノ-8-(4-エトキシフェニルアミノ)-1, 4-ナフトキノ

【0066】N'-シアノ-N-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-1, 4-ナフトキノンジイミン、4, 11-ジアミノ-2-(3-メトキシブチル)-1-オキソ-3-チオキソピロロ[3, 4-b]アントラセン-5, 10-ジオン、5, 16(5H, 16H)-ジアザ-2-ブチルアミノ-10, 11-ジチアジナフト[2, 3-a:2'3'-c]-ナフタレン-1, 4-ジオン、ビス(ジクロロベンゼン-1, 2-ジチオール)ニッケル(2:1)テトラブチルアンモニウム、テトラクロロフタロシアニン アルミニウムクロライド、ポリビニルカルバゾール-2, 3-ジシアノ-5-ニトロ-1, 4-ナフトキノ錯体等が例示出来る。

【0067】マイクロカプセルの熱破壊を促進する目的で、親油性成分と共に加熱されると気化若しくは体積膨張しやすい物質をカプセル中に親油性成分と共に入れることができる。例えば、シクロヘキサン、ジイソプロピルエーテル、エチルアセテート、1, 1, 1-トリクロロエタン、エチルメチルケトン、テトラヒドロフラン、t-ブタノール、イソプロパノールといった沸点が室温より十分高く、60~100℃付近の炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、ハロゲン化炭化水素化合物がある。

【0068】印字部のみが発色する公知の感熱色素を親油性成分と併用し、印字部の可視化を計ると検版を行ないやすいので好ましい。例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランとビスフェノールAといったロイコ染料及び粉碎した顔色剤の組合せ等がある。大河原信他編「色素ハンドブック」講談社刊(1986)等の成書に開示されている感熱色素が使用できる。親水性の調整を目的として、使用する親水性バインダーポリマーおよび親油性成分と反応しない非反応性親水性ポリマーを耐刷性を損なわない範囲で親水層に添加してもよい。

【0069】サーマルヘッドで印字する場合、加熱により生ずる溶融物がサーマルヘッドに付着するのを防止する目的で溶融物の吸収剤として、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、カオリン、焼成カオリン、加水ハロイサイト、アルミナゾル、ケイソウ土、タルク等公知の化合物を添加することが出来る。さらに、版の

滑り性向上、版と版とを重ねたときの密着防止を兼ね、ステアリン酸、ミリスチン酸、ジラウリルチオジプロピオネート、ステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛等の常温固体の滑剤を親水層に少量添加することが出来る。

【0070】本発明に使用される支持体は、印刷分野に要求される性能とコストを勘案して公知の材料から選択すればよい。多色刷りといった高寸法精度が要求される場合、版胴への装着方式が金属支持体に合わせて出来上がっている印刷機で用いる場合には、アルミ、スチール製の金属支持体が好ましい。多色印刷せず高耐刷性が要求される場合はポリエステル等のプラスチック支持体、さらに低コストが要求される分野には紙、合成紙、防水樹脂ラミネート或いはコート紙支持体を使用できる。支持体と接触する材料との接着性向上のために支持体自身の表面処理を施したものを使用してもよい。かかる表面処理の例としてアルミシートの場合、各種研磨処理、陽極酸化処理があり、プラスチックシートの場合、コロナ放電処理、プラスト処理等がある。

【0071】耐刷力等必要に応じ支持体の上に接着剤層を設けることが出来る。一般的に高耐刷性を必要とする場合、接着剤層を設ける。接着剤は親水層成分と使用する支持体に合わせ選択・設計する必要がある。山田章三郎監「接着・粘着の事典」朝倉書店刊(1986)、日本接着協会編「接着ハンドブック」日本工業新聞社刊(1980)等に記載のアクリル系、ウレタン系、セルロース系、エポキシ系等接着剤が使用できる。

【0072】本発明の感熱平版原版は、以下の方法で製造できる。上述の成分をその種類、親水性バインダーポリマーの架橋方法に従って選択した溶媒と共にペイントシェーカー、ボールミル、超音波ホモジナイザー等よく分散し、得られた塗布液(ドープ)をドクターブレード法、バーコート法、ロールコート法等で支持体上に塗布し乾燥し、感熱平版印刷材料を得る。エチレン付加重合性不飽和基を含有する成分を使用する場合、貯蔵安定性上必要ならドープ中に前述の公知の熱安定剤を0.01~5%の範囲で添加してもよい。

【0073】ドープ溶媒としては、水、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールといったアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンといったケトン類、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールといったエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルといったエステル類、トルエン、キシレンといった芳香族炭化水素、n-ヘキサン、デカリンといった脂肪族炭化水素、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリル或いはこれらの混合溶剤を使用することが出来る。

【0074】さらに必要なら親水性バインダーポリマーを三次元架橋させるためにマイクロカプセルが破壊する温度より低温で追加の加熱を行なう。塗膜の厚みは数μ

m~100 μ mの間で任意に設定すればよい。通常は性能とコストの関係から1~10 μ mの厚みが好ましい。表面平滑性を高める必要があれば、塗布・乾燥後、若しくは親水性バインダーポリマーの三次元架橋化反応後にカレンダー処理を行えばよい。特に高度の平滑性が必要なら塗布・乾燥後に行うのが好ましい。

【0075】本発明の感熱平版原版を製版するには、電子組版機、DTP、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ等で作成・編集された文書・画像をサーマルヘッド、レーザーで描画・印字し、次いで活性光線を照射するだけで現像工程は一切行わず完了する。活性光線の種類については公知の光源が使用でき、光反応開始剤または併用する該開始剤用増感剤の波長特性に合わせ選択すればよい。具体例として、ケミカルランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、殺菌線ランプ、メタルハライドランプ等々がある。なお、必要ならマイクロカプセルが破壊しない温度で追加加熱、または加熱露光をほどこしてもよい。オフセット印刷機に装着し印刷する際、必要ならば通常のエッチング処理を施してからそのまま印刷することが出来る。

【0076】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は何らこれに限定されることはない。なお、文中、部と記してあるのは特に断りの無い限り重量部である。また、架橋間平均分子量は、反応が100%進行したと仮定した上での、設計或いは仕込上の計算値で示してある。

【0077】

親水性バインダーポリマーの製造例1 [P-1]

2-ヒドロキシエチルアクリレート5.8g、アクリル酸16.2g、アクリルアミド16.0g、ドデシルメルカプタン0.2g、水/イソプロピルアルコール(1/1重量比)100gの混合溶液を攪拌しながら70℃に昇温した。この溶液に2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)(以下AIBNと略記)0.38gを添加し4時間反応した。引き続き、グリシジルメタクリレート6.4g、 t -ブチルヒドロキノン0.5g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(以下BTMACと略記)1gを加え、130℃で6時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して精製し親水性バインダーポリマーP-1(GPCによる数平均分子量: 1.5×10^4 、架橋間平均分子量: 0.8×10^3 、水-ケロシン系の水中油滴法接触角: 160度以上)を得た。

【0078】

親水性バインダーポリマーの製造例2 [P-2]

2-ヒドロキシエチルアクリレート5.8g、アクリル酸16.2g、アクリルアミド16.0g、ドデシルメルカプタン0.2g、イソプロピルアルコール/トルエン(1/1重量比)100grの混合溶液を攪拌しながら

ら70℃に昇温した。この溶液にAIBNを0.38g添加し4時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して精製し親水性バインダーポリマーP-2(GPCによる数平均分子量: 1.7×10^4 、水-ケロシン系の水中油滴法接触角: 160°以上)を得た。

【0079】

親水性バインダーポリマーの製造例3 [P-3]

2-ヒドロキシエチルアクリレート52.2g、アクリルアミド35.5g、アクリル酸3.6g、ドデシルメルカプタン0.9g、水/イソプロピルアルコール(1/1重量比)100gの混合溶液を反応器中で70℃に加熱した。これにAIBNを1g添加し5時間反応した。引き続きグリシジルメタクリレート7.2g、 t -ブチルヒドロキノン0.5g、BTMAC1gを加え、130℃で6時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿、洗浄し親水性バインダーポリマーP-3(GPCによる数平均分子量: 1.8×10^4 、架橋間平均分子量: 1.8×10^3 、水-ケロシン系の水中油滴法接触角: 160°以上)を得た。

【0080】

親水性バインダーポリマーの製造例4 [P-4]

2-ヒドロシアクリレート58g、アクリルアミド35.5g、ドデシルメルカプタン0.9g、水100gの混合溶液を反応器中で70℃に加熱し、これにAIBNを1g添加し5時間反応した。次いでアセトンを加え、ポリマーを沈殿、洗浄して精製し、親水性バインダーポリマーP-4(GPCによる数平均分子量: 1.5×10^4 、水-ケロシン系の水中油滴法接触角: 160°以上)を得た。

【0081】親水性バインダーポリマーの製造例5 [P-5]

アクリルアミド33.8g、アクリル酸1.8g、2-ヒドロシアクリレート11.6gとを酢酸エチル/トルエン(80/20重量比)320gに溶解した。反応液に窒素ガスを導入し、攪拌しながら45℃に昇温し、同じ混合溶剤20gに溶かしたAIBN0.41gを添加したのち、55℃、6時間反応させた。得られたスラリー状ポリマーをろ過、洗浄を繰り返し精製した。ついで該ポリマー20gを水270gに溶解し、エアーを導入しながら80℃に昇温した。イソプロピルアルコールに溶かした重合禁止剤の2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール(以下、BHT)0.4g、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド(以下、TMBAHO)4.8g、グリシジルメタクリレート16.2gとを添加し、酸価がゼロになるまで4時間反応した。このポリマーを真空乾燥し親水性バインダーポリマーP-5(GPCによる数平均分子量: 1.9×10^4 、架橋間平均分子量: 1.8×10^3 、非画像部の用紙の反射濃度: 0.01以下、水-ケロシン系の水

油滴接触角：160°以上)を得た。

【0082】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例1 [M-1]

コロネートL (日本ポリウレタン製、3官能イソシアネート) のイソシアネート基1当量分を2-ヒドロキシエチルアクリレートでキャッピングした後、脱溶剤し固体状にしたアクリル化イソシアネート化合物10gを粉碎し、水/エチルアルコール混合溶媒中に分散させ、ペイントシェーカーで振盪し平均粒径0.8μmの粒子表面のイソシアネート基がブロック化されたマイクロカプセルM-1を調製した。

【0083】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例2 [M-2]

スチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート (モル比；1：2：1：1) をAIBNを開始剤にしてトルエン溶剤中で70℃、3時間攪拌し共重合した。この反応液にアクリル酸2モルと触媒としてBTMAC、安定剤としてt-ブチルヒドロキノンとを少量添加しエポキシ基が実質的に検出出来なくなるまで反応した。次いで、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート0.5モルを添加し、イソシアネート基が検出されなくなるまで反応した。

【0084】その後、反応液全体を多量のエチルアルコールに投入し、ポリマーを析出させた。これを濾過し濾過物を酢酸エチルで洗浄し低分子成分を除去した。流動性を示す程度に溶剤を含有した状態のポリマー50gを、60℃、5%酸処理ゼラチン水溶液200g中に加え乳化分散し、油滴の大きさが平均3μmになったところで5%カルボキシメチルセルロース水溶液 (エーテル化度0.6、平均重合度160) を加え、pH5.5にした後、10℃に冷却した。10%ホルマリン12gを加え、10%苛性ソーダでpH10に調整しマイクロカプセル；M-2 (平均粒径：2.5μm) を得た。

【0085】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例3 [M-3]

スチレン、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート (モル比；1：2：0.5：1) をAIBNを開始剤にしてトルエン溶剤中で70℃、3時間攪拌し共重合した。この反応

親水性ポリマー；P-1 (15%固形分)：

マイクロカプセル；M-1 (20%固形分)：

AIBN：

2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン：

炭酸カルシウム：

ステアリン酸亜鉛：

水：

12.0部

6.0部

1.0部

0.3部

0.8部

0.5部

18.7部

次いで、30分間風乾し、真空乾燥機中で30℃、3時間乾燥し、次にカレンダー処理を行い、さらに50℃、4時間反応を兼ねて乾燥させ平版印刷原版を得た。

液にアクリル酸2モルと触媒としてBTMAC、安定剤としてt-ブチルヒドロキノンとを少量添加しエポキシ基が実質的に検出出来なくなるまで反応した。

【0086】次に、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート0.3モルを添加し、イソシアネート基が検出できなくなるまで反応したあと反応液全体を多量のエチルアルコールに投入し、ポリマーを析出させた。これを濾過し濾過物を酢酸エチルで洗浄し低分子成分を除去した。流動性を示す程度に溶剤を含有した状態のポリマー50gと2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン0.5gとを、60℃、5%酸処理ゼラチン水溶液200g中に加え乳化分散し、油滴の大きさが平均3μmになったところで5%カルボキシメチルセルロース水溶液 (エーテル化度0.6、平均重合度160) を加え、pH5.5にした後、10℃に冷却した。10%ホルマリン12gを加え、10%苛性ソーダでpH10に調整し、反応性親油性成分と光反応開始剤含有のマイクロカプセル；M-3 (平均粒径：3.2μm) を得た。

【0087】マイクロカプセル化した親油性成分の製造例4 [M-4]

3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート13.2g、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.9gと触媒のジブチルチンジラウレート0.05gとを酢酸エチル80gに溶解し、50℃、15分間攪拌した後70℃、2時間反応しアクリル基とイソシアネート基とを同一分子中に有する化合物を合成した。次いで、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.38gr添加、混合溶解した後溶剤を留去し、さらに真空乾燥した。得られた固化物を乳鉢で粉碎し、この中に該固化物とほぼ同量のポリビニルアルコールの5%水/エタノール (5.5/2.5重量比) 溶液とアルミナボールを加え、ペイントシェーカーで1時間振とう、粉碎しマイクロカプセル化した親油性成分M-4を調製した。一次分散粒子の平均サイズは0.9μmであった。

【0088】実施例1

ウレタン系接着剤が塗布してある厚み180μmのポリエステル支持体の上に、あらかじめペイントシェーカーで室温下30分間よく分散させたのち脱泡した下記組成のドープをブレードコーターで塗布した。

【0089】この原版を電子組版機と接続した、サーマルヘッド (東芝製 TPH-293R7) 搭載の印字装置 (製版装置) で印刷画像を印字し、その後でケミカル

ランプ (λ_{\max} . 365nm、UV強度; 5mW/平方センチメートル) で全面を紫外線照射し現像することなく製版を行なった。この版を所定の寸法にトリミングしオフセット印刷機 (ハマダ印刷機械株式会社製、HAMADA 611XL、ハードブランケット使用) に装着し上質紙に対し印刷した (用いたインキはBSD オフセットインキ ニューラバー 墨 ゴールド、エッチ処理あり、湿し水はエッチ液を水で50倍希釈したものを

トリメチロールプロパン:

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

(固形分40% 平均粒径2.5 μ m):

ビスフェノールA分散液

(固形分30%、平均粒径2.5 μ m):

印字後実施例1同様紫外線照射し一切の現像なしに製版された印刷版の画像部は黒色に着色しており検版が容易であった。印刷の結果、3万部過ぎても地汚れもなく印刷出来た。

【0091】実施例3

親水性ポリマー:P-2(20%固形分):

グリセロールトリスアンヒドトリメリテート:

マイクロカプセルM-2(20%固形分):

2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン:

加水ハロイサイト:

ステアリン酸アミド:

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

(固形分40% 平均粒径2.5 μ m):

ビスフェノールA分散液

(固形分30%、平均粒径2.5 μ m):

水:

現像工程なしで得られた版は画像部の可視画性もよく、1万部を過ぎても地汚れ無く鮮明な印刷物が得られた。

【0092】実施例4

親水性ポリマー; P-4の15%トルエン溶液:

酸性亜硫酸ナトリウムでマスクされた

ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体:

マイクロカプセル; M-1(固形分20%):

(2-アクリロイルオキシエチル)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチル臭化

アンモニウム

カオリン:

トルエン:

塗布後30分間、風乾したのち真空乾燥器中で55℃、4時間乾燥、反応させ平版原版を得た。実施例1同様製版、印刷を行なったところ2万部を過ぎても地汚れなく、鮮明な画像の印刷物が得られた。

ニトロセルロース(硝化度1.8)

製版印字、印刷を行なったところ、実施例2に比べ7割の印加エネルギーで実施2と同レベルの印刷物が得られた。

【0095】実施例6

親水性バインダーポリマーP-5(15%固形分):

使用した)。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。

【0090】実施例2

実施例1のドープ組成において、親水性ポリマーP-1をP-3に変更し、マイクロカプセルをM-1からM-3に変更し、さらに下記の添加物を加えたほかは実施例1と同様に操作し平版印刷原版を得、製版、印刷を行なった。

2.0部

2.0部

10.0部

ポリエステル支持体の代わり電解研磨されたアルミ支持体と下記ドープ組成を用いた他は実施例1同様に塗布し、30分間風乾後、真空乾燥機中で60℃、8時間反応させ、平版原版を製造し、実施例1同様製版、印刷した。

12.5部

0.2部

7.0部

1.0部

1.0部

1.0部

2.0部

10.0部

18.5部

電解研磨されたアルミ支持体上に下記組成のドープをブレードコーターを用い塗布した。

【0093】

12.0部

0.25部

1.2部

0.1部

5.0部

18.0部

【0094】実施例5

実施例2のドープ組成に下記成分を添加した以外同様にして平版原版を得た。

0.5部

アルカリで脱脂した厚み200 μ mのアルミシートの片面に α -アクリロキシプロピルトリメトキシシランを塗布し50℃、1時間キュアした支持体に下記の組成のドープをブレードコーターにより塗布した。

5.0部

27

マイクロカプセル化した親油性成分M-4 (15%固形分) : 25.0部
 AIBN : 0.5部
 KIP-103 (三井東圧化学製、フタロシアニン系色素) : 0.03部
 部分鹸化ポリビニルアルコール (5%固形分) : 10.0部
 水 : 16.0部

【0096】次いで、30分間風乾後、50度で3時間反応を兼ね乾燥し、塗布厚み平均4 μ mの平版印刷原版を得た。この原版を電子組版装置と接続した、1W半導体レーザー素子搭載の印字装置で印刷画像を熱印字し、次いで現像工程を経ず版全面を高圧水銀灯で1分間照射し印刷版を得た。この版をトリミングし、実施例1同様に印刷したところ、5万部を過ぎても安定した印刷物が得られた。

【0097】比較例1

実施例1においてマイクロカプセルM-1を使用する代わりに反応性基を有しない平均粒径1.0 μ mのワックスを同量添加した他はまったく同じドープ組成を調べ、実施例1と同様にして塗布、製版印字、印刷した。その結果、6百部あたりから印刷物の画像部がカスレ始めた。

【0098】比較例2

マイクロカプセルM-1の代わりに、メチルメタクリレートスチレン-ジエチレングリコールジメタクリレート系ミクロゲル (平均粒径0.5 μ m、反応性官能基非含有タイプ) を酸性ゼラチンでコアセルベーション法によりカプセル化したマイクロカプセルを同量使用した以外は実施例1と同じドープ組成で実施例1同様にして平版原版を作成し、製版印字、印刷を行なった。その結果、2千部を過ぎたあたりから印刷物の画像部がカスレ始めた。印刷を中断し版のインキを丁寧に拭き去り、カスレの部分をSEMで観察したところ、カプセルサイズ相当の凹が認められた。カスレのない所はかかる現象が認められなかった。

【0099】比較例3

実施例3において、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテートを使用しない以外、全く同じ組成のドープを用い塗布、乾燥し平版原版を得た。実施例1と同様に印字、印刷したところ、4~5百部から地汚れし、版の非

28

画像部相当領域の一部が剥離を始めていた。

【0100】比較例4

実施例1において、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを添加しない他は全く同一のドープ組成を調べ、塗布、印字を行い、紫外線照射せずに原版を調製した。これをトリミングし実施例1同様に印刷したところ、1万4千部を過ぎたあたりから画像部のインキがカスレ始め、実施例1に比べ画像部の耐刷性が劣ることが分かった。

【0101】

【発明の効果】本発明において非画像部は親水性ポリマーで形成されているため製版工程で現像が不要になり、現像液の管理、廃液の適正な処理といった作業が要らないため作業効率、コスト削減が計られる。当然製版装置も現像を必要とする版材用に比較し装置サイズがコンパクトになり、精度は要求されるものの機構が単純になるため装置価格も低く設計出来る。

【0102】さらに非画像部の親水性ポリマーは三次元架橋され、かつ画像部の親油性成分とも化学結合で固定されており、親油性成分の反応を熱反応の後さらに活性光線照射により促進しているため画像部の強度がかなり堅固なものとなるため既存のCTP版と比較し耐刷性において格段に優れており、単なる社内印刷を中心とする軽印刷だけでなく、新聞輪転印刷、フォーム印刷等本格的な印刷用の版材としても実用に供せるものになった。

【0103】さらに親油性成分はマイクロカプセル化されて親水性ポリマー間に存在しておりかつ熱でカプセル破壊後親油性成分自身反応することもできるため、従来のワックスを溶かして画像部にする感熱平版と異なり接触印字方式のサーマルヘッド印字の場合でもサーマルヘッドへの付着物は極小に押さえられ製版時のサーマルヘッドの清掃頻度が激減し製版作業性が大幅に向上する。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B41N 1/14

B41C 1/055 501